

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056414

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

C01B 31/02

B01J 19/08

(21)Application number : 04-206577

(71)Applicant : MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1992

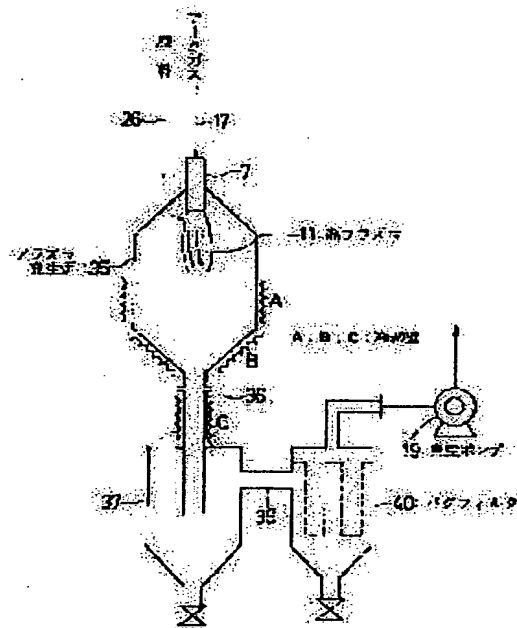
(72)Inventor : MURATA KATSUhide  
IRIE TAKAHIRO  
MATSUMOTO MASABUMI  
HATTA NAOKI

## (54) PRODUCTION OF FULLERENE COMPOUNDS

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the efficiency of the production of the fullerene compound.

**CONSTITUTION:** A constant amount of a raw material is continuously fed into a thermal plasma 11 downward generated from a plasma-generating system 7 and reacted in the thermal plasma 11 to produce the sooty product containing the fullerene compound. The product is introduced into a product-recovering tank 37 from a connecting piping 36, and most of the product is deposited in the product-recovering tank 37. The non-deposited product is perfectly recovered with a bag filter 40. Since the plasma-generating oven is disposed in the vertical direction and further since the thermal plasma 11 is jetted in the downward direction, the sooty product containing the produced fullerene compound is effectively dropped from the plasma-generating oven 35 into the product-recovering tank 37. Therefore, the deposition of the product in the plasma-generating oven 35 is reduced, and the operation can continuously be continued over a long period. And, since the sooty product containing the fullerene compound is almost perfectly recovered with the product-recovering tank 37 and the bag filter 40, the recovery rate of the fullerene compound is extremely high.



**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the fullerene which is made to generate thermal plasma, supply a carbon-containing compound raw material into this, are heating and the manufacture approach of fullerene of carrying out a decomposition reaction, cooling this reactant gas, collecting solid content, and separating fullerene from this recovery object, about this, and are characterized by having gone caudad and having arranged the generating section, the reaction section, and the stripping section of thermal plasma from the upper part.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing fullerene efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fullerene is the spherical carbon allotropes of the numbers of high carbon, such as C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. C<sub>60</sub> has the molecular structure of the football of truncated forward 20 face piece.

[0003] The approach of cooling the carbon gas which the graphite was evaporated in the manufacture approach of the conventional fullerene (for example, evaporation by the evaporation by laser radiation, the evaporation by the resistance heating of high current density, arc discharge generating between graphite electrodes, etc.), and generated it to it is learned.

[0004] As another conventional method of the manufacture approach of fullerene, benzene / O<sub>2</sub> / Ar premixing gas is burned under low voltage, and there is the approach of cooling the generated gas.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A conductive solid-state graphite (evaporation heat of decomposition is large and evaporation temperature is high.) must be used for the manufacture approach of the former fullerene, and there is a problem that a vapor rate is low and energy efficiency is low (less than 1%) in it. Moreover, continuous feeding also has the problem of being difficult.

[0006] In the manufacture approach of the latter fullerene, the control width of face of temperature conditions is restricted to a stationary burning temperature requirement, and since combustion attainment temperature is about 1800K, the perfect pyrolysis of a raw material is difficult. Moreover, it is O<sub>2</sub> beyond the need. When it supplies, the amount of raw materials lost by combustion increases, there is also a possibility of understanding the fullerene generated further an oxidized part, and it is O<sub>2</sub> [ required for heating (stationary burning) ]. There is a problem that balance and optimization with an amount are difficult.

[0007] Therefore, these approaches are unsuitable as a lot of manufacturing methods of fullerene.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the fullerene of this invention generates thermal plasma, supplies a carbon-containing compound raw material into this, are heating and the manufacture approach of fullerene of carrying out a decomposition reaction, cooling this reactant gas, collecting solid content, and separating fullerene from this recovery object, about this, and is characterized by having gone caudad and having arranged the generating section, the reaction section, and the stripping section of thermal plasma from the upper part.

[0009] Hereafter, this invention is further explained to a detail.

[0010] In this invention, the approach of carrying out heating ionization of the plasma gas of a specific kind is desirable as an approach of generating thermal plasma. Specifically, a DC arc discharge plasma jet type plasma gun device and 100kHz - about 10GHz RF induction thermal plasma developmental mechanics are illustrated.

[0011] In addition, DC arc discharge plasma jet developmental mechanics and RF induction thermal plasma developmental mechanics are used together, and you may make it generate thermal plasma. In this case, stable thermal plasma can be generated to change of a feeding rate covering the large volume, and fullerene can be compounded in large quantities at high speed.

[0012] As this plasma gas, it is helium, Ar or helium/H<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>, helium/O<sub>2</sub>, Ar/O<sub>2</sub>, helium/Ar/H<sub>2</sub>, helium/Ar/O<sub>2</sub>, helium/Ar/H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>. Or helium/Ar/H<sub>2</sub> O is desirable. Heating ionization of this gas is carried

out using a suitable means, and thermal plasma is generated. As for the highest attainment temperature of thermal plasma, 3500–15000K are preferably good more than 2000K.

[0013] It is desirable that it is the compound with which the whole contains carbon 65% or less by the atomic ratio as a carbon-containing compound raw material supplied into this thermal plasma. Generally, a perfect pyrolysis is comparatively easy for these also among carbon-containing compound raw materials, and since they are cheap raw materials, they can compound fullerene cheaply at high effectiveness.

[0014] Specifically, in the case of the organic substance, the following compounds are desirable as this raw material.

[0015] The aromatic compound and complex aromatic compounds of a monocycle, such as benzene, a pyridine, a cyclopentadiene, a pyrrole, a furan, and a thiophene, Or those methyls, hydroxy \*\* or a mel helmet substitution product, naphthalene, A quinoline, an indene, Indore, benzofuran, benzothiophene, An anthracene, an acridine, a phenanthrene, phenanthridine, a fluorene, A carbazole, a dibenzofuran, a dibenzo thiophene, an acenaphthylene, A condensed multi-ring aromatic compound and condensed multi-ring complex aromatic compounds, such as a pyrene and fluoranthene, Or those methyls, hydroxy \*\* or a mel helmet substitution product, a biphenyl, A polycyclic ring set aromatic compound and polycyclic ring set complex aromatic compounds, such as a 2 and 2'-(or 4 and 4'-) bipyridine and o-(or m- or p-) terphenyl, Or those methyls, hydroxy \*\* or a mel helmet substitution product, o-(or p-) benzoquinone, 1,4-naphthoquinone, 9,10-anthraquinone, and 9-full — me — aromatic ketone, such as non, and a quinone — Or those methyls, hydroxy \*\* or a mel helmet substitution product, ethylene, Partial saturation aliphatic hydrocarbon, such as 1-butene, 1,3-butadiene, acetylene, 1-butyne, 1, and 3-Buta Jean, \*\* et al. [ or ] — \*\* — methyl and hydroxy \*\* or a mel helmet substitution product, and methane — Saturated aliphatic hydrocarbon, such as ethane, a propane, n-(or ISO) butane, n-(or iso \*\*\*\*\* neo) pentane, n-hexane, a cyclohexane, n-heptane, and n-octane, or those methyls, hydroxy \*\*, or a mel helmet substitution product.

[0016] Moreover, in an inorganic substance, CS<sub>2</sub>, CO, etc. are desirable as this raw material. especially — CS<sub>2</sub> a case — dehydrogenation indispensable in the case of the organic substance — passing — without — very — easy — a pyrolysis — it is carried out and fullerene can be compounded. H<sub>2</sub> In composition of the fullerene by the plasma gas which is not contained, since there is no subgeneration of the organic substance in the case of an inorganic substance raw material, separation purification of the fullerene from a product is easy.

[0017] The above carbon-containing compound raw material is independent, or is used combining two or more sorts.

[0018] Once the raw material supplied into thermal plasma is preferably heated to 2500K or more more than 2000K, it radiates heat. It is made to make the temperature region of 2500–1300K stay at 1300K or more temperature regions for 10 to 100ms preferably for 1 to 500ms at this time.

[0019] In addition, as for the internal pressure of the plasma reaction section, maintaining at 10 – 300Torr is desirable. The carbon produced by decomposition in this thermal plasma carries out clustering, and fullerene generates. It is cooled and the products containing these fullerene are collected as solid content.

[0020] What is depended on natural radiationnal cooling or adiabatic expansion of plasma gas/resultant as the cooling approach of gas including a resultant; it is low-temperature helium and N<sub>2</sub>. And the thing which depends either or the mixed inert gas (a liquefied gas is included), such as Ar, on adding to plasma gas/resultant; there are some which are depended on contact of heat exchange cooling, for example, the plasma gas/resultant to a water cooled furnace wall. Under the present circumstances, in order to prevent the outflow by denaturation and un-solidifying, 400 degrees C or less cool in the cooling section to about 100 degrees C or less preferably as quickly as possible. [ which were generated ] [ of fullerene ] It depends for the amount of exhaust heat required for cooling on plasma gas and a feeding rate, and the magnitude of the supply energy for plasma generating.

[0021] In this way, the product cooled and solidified is recovered by recovery means (for example, a recovery wall, a bag filter, etc.). When cooling by radiationnal cooling or heat exchange, it can also serve both as a cooling means and a recovery means.

[0022] By the way, if it faces cooling and solidifying a product and collecting these and is made to produce a soot-like product under a reduced pressure air current, there are many amounts which flow into exhaust air systems (vacuum pump etc.), without the ability collecting products, and the recovery effectiveness of a product cannot necessarily become high easily. Furthermore, since a product deposits on a vacuum pump etc., cooling effectiveness falls, therefore recovery of a continuous product becomes difficult.

[0023] In order to avoid this, in this invention, sequential installation of a plasma generating system, the reaction section, and the cooling system is carried out caudad toward length, and products are further transported and collected to the stripping section prepared caudad.

[0024] In this this invention approach, without being efficiently discharged by the effectiveness of both forced convections by the gas stream of free fall by gravity, and the cooled plasma gas, and piling up from a cooling system, according to it, to a downward stripping section, it is transported and the produced soot-like products are collected.

[0025] As this stripping section, the thing of the format of the shape of a container (a collection tank and cyclone), a bag filter, etc. is used. Moreover, you may make it collect the products which were not able to be collected in the first step by installing any these one under the cooling system, collecting most products once and installing above-mentioned one of one more or more recovery systems in the lower stream of a river further.

[0026] Moreover, in the above cooling and a recovery process, if the product accumulated on the surface of the cooling system, without being discharged from a cooling system and going out is operated making it \*\*\*\* at any time, products will be collected still more efficiently.

[0027] The thing of a configuration like the sweeper who fails to write a product from a cooling system front face as this desorption approach can be used. Moreover, inert gas (Ar, helium, N<sub>2</sub>, etc.) may be made to blow off from a nozzle, and a product may be desorbed compulsorily. In that case, it is good to make it blow off so that it may go caudad from the upper part and inert gas may be applied to a cooling system front face so that a product may be transported to the stripping section installed caudad.

[0028] The plasma gas after cooling may be used as this inert gas. Moreover, a recovery system may be excited and a product may be desorbed.

[0029] In order to collect products completely by the recovery system, the configuration of a recovery system is set that the rate of flow of the gas in a recovery system becomes 1 or less m/s preferably. In addition, in process of a plasma reaction, in many cases, the organic substance, soot, etc. arise as a by-product, and fullerene and such mixture are collected in this case. The separation method of the collected product has the reverse sublimation by re-cooling of reheating / volatilization gas of a product, the extract by the solvent with meltable fullerene, etc. These may be combined suitably and may be used.

[0030] In addition, especially when dissociating at an elevated temperature like [ in an extract ] using a solvent with a possibility of deteriorating fullerene etc., it is desirable to isolate completely and to operate the path which results in a plasma generating system, the plasma reaction section, a cooling system, and a recovery system, and this segregate from a feeding system. It is good to carry out, after even an airtight and the isolated extractor transport the product from which you made it beforehand desorbed mechanically, and it was desorbed at this time. It is desirable to carry out, after making it \*\*\*\* mechanically first also in reverse sublimation and making it transport to an airtight and the isolated reverse sublimator.

[0031] When reverse sublimation separates fullerene, it is helium and N<sub>2</sub>. And volatilization gas is cooled and collected after heating to suitable temperature under either, such as Ar, or the ambient atmosphere of the mixed inert gas. In for example, 10-6Torr, about 500 degrees C or more and cooling temperature have [ whenever / this stoving temperature ] desirable 100 degrees C or less at about 400 degrees C or more and ordinary pressure.

[0032] Moreover, when an extract separates fullerene, it is desirable to use solvent [ ten or less volatile solvent which dissolves well / without carrying out the chemical change of the generation fullerene as a solvent ], for example, a carbon number, liquefied saturation or unsaturated hydrocarbon, benzene, toluene, CS<sub>2</sub>, a pyridine, etc.

[0033] As an extractor, a batch type extractor, for example, a Soxhlet extractor etc., can be used. At this time, an extract can also be sped up by heating, ultrasonic irradiation, etc. Fullerene is separated and collected from the soot of a by-product etc. by these approaches.

[0034] Then, if there is need, liquid chromatography or supercritical fluid chromatography will isolate and refine fullerene.

[0035] In the synthetic approach of the above fullerene, all the inside of the path from a feeding system to a plasma generating system, the plasma reaction section, a cooling system, and a recovery system is intercepted from the open air. What is necessary is just to install a part for the whole member of this path, or the principal part in the chamber 20 exhausted by the vacuum pump 19, as shown in Fig. 1st [ the ] and 4 in order to intercept with the open air. In addition, only the inside of this path may be constituted as the

pipe line, and you may intercept from the open air.

[0036]

[Function] According to the manufacture approach of the fullerene of this invention, the continuation supply of the carbon-containing compound raw material of a gas, a liquid, or fine particles can be carried out. Moreover, since decomposition temperature is low and catabolic rate is large compared with a graphite, it can fully heat and decompose within the residence time in thermal plasma, and these raw materials can compound fullerene with sufficient energy efficiency quickly. It differs from the approach combustion furthermore performs heating and disassembly of a raw material, and is superfluous O<sub>2</sub>. \*\* it does not supply, it is completely O<sub>2</sub>. Fullerene can be compounded without supplying. For this reason, it is very effective as an extensive manufacturing method of fullerene.

[0037] By this invention approach, since the system of reaction, the cooling system, and the recovery system are arranged toward the bottom from the top in this order, while a product flows to a recovery system smoothly and the yield of fullerene improves, continuous running becomes easy.

[0038]

[Example]

Example 1 Fig. 1 is drawing of longitudinal section showing the example of the manufacturing installation of fullerene. This equipment is a manufacturing installation of the fullerene of a vertical mold, and the plasma generating system 7 is formed downward in the upper limit part of the tubed plasma producer 35 which made the direction of a cylinder axis the vertical direction. This example has shown the plasma gun which generates DC arc discharge plasma jet as an example of a plasma generating system.

[0039] Connecting piping 36 is connected to the lower part of this plasma producer 35, and this connecting piping 36 is inserted into the product collection tank 37. The bulb 38 is formed in the lower limit of the product collection tank 37. The bag filter 40 is connected to the side face of the product collection tank 37 through piping 39, and this bag filter 40 is having that interior decompressed by the vacuum pump 19. In addition, said plasma producer 35 and connecting piping 36 have cooling wall (signs A, B, and C) structure.

[0040] Thus, in the equipment of constituted Fig. 1, constant feeding of the raw material is continuously carried out to the thermal plasma 11 generated downward from the plasma generating system 7, and the soot-like product which reacts into thermal plasma 11 and contains fullerene generates. This product is introduced into the product collection tank 37 from connecting piping 36, and that most deposits it in this product collection tank 37. The products which were not deposited are completely collected in a bag filter 40.

[0041] Since according to the manufacture approach of fullerene using the equipment shown in this Fig. 1 the plasma producer 35 is formed in the vertical direction and thermal plasma 11 is also injected downward, the soot-like product containing the generated fullerene falls the inside of the plasma producer 35 efficiently, and is introduced into the product collection tank 37. For this reason, there is little deposition of the product in the plasma producer 35, and it can carry out continuous running over a long time. Moreover, since the soot-like product containing fullerene is recovered nearly completely by the product collection tank 37 and the bag filter 40, its recovery of fullerene is also very high.

[0042] In addition, you may be either although both the collection tank 37 and the bag filter 40 are used in Fig. 1. Moreover, although the plasma producer 35 is formed in the direction of a vertical in the example of Fig. 1, it is good also as slanting facing down.

[0043] Moreover, if the product (fullerene may be mixing) which adheres in the plasma producer 35 and connecting piping 36 is written at any time by the sweeper made from heat-resisting material, the generation effectiveness of fullerene will improve further. Moreover, in a bag filter 40, if the product which adheres by excitation is desorbed at any time, operation of long duration will be attained more.

[0044] In the equipment of Fig. 1, liquid benzene was supplied from the feeding system at the rate of 3ml / min as a raw material by making helium into associated gas (the flow rate of 2l. / min). The preheating of this benzene is carried out to 80 degrees C with a heater type preheater, and it is evaporated and is sent to about 2cm lower stream of a river of the plasma generating system 7 in the condition of having been kept warm as it is.

[0045] As plasma gas, Ar was supplied by min and 20l. / helium was supplied at a rate of 20l. / min (all flow rates are converted above at the time of ordinary temperature ordinary pressure).

[0046] The other main conditions are as follows.

[0047] Plasma generating system power 25-40kW (water-cooled \*\*\*\*\* of a plasma generating system)

Reaction section internal pressure 55Torr reaction sections temperature Outlet gas temperature of 1200 -

1500K bag filter 40 In early stages, it is 50 degrees C. Then, it goes up gradually to 80 degrees C. Charge residence time of plasma jet Uchihara It was recovered by the bag filter 40 while about 50g (\*\* C60 and C70) of soot-like matter adhered to the collection tank inside in the feeding of about 1ms, consequently 30min. When the adhesion product of this collection tank inside was raked out, it combined with the recovery object of a bag filter 40 and the toluene extract was carried out, the diethylether insoluble element of them (fullerene C60+C70) was about 0.4g in the trial at the time of the most numerous.

[0048] Moreover, only about 1g soot-like product adhered in the plasma producer 35, and it was admitted that cooling effectiveness hardly fell.

[0049] The ultraviolet-visible absorption spectrum in the toluene solvent of this insoluble element is shown in Fig. 2. It turns out that the spectrum of this insoluble element has a gently-sloping peak near 460-480nm again, and has become about a peak or the shoulder at the sum of the spectrum of C60 and C70 of the standard sample of reference data at 314nm, 334nm, 363nm, 381nm, and 407nm.

[0050] Moreover, the electron impact ionization mass spectrum of this insoluble element is shown in Fig. 3. The peak of 720, 360 (C60), and 840 and 420 (C70) equivalent to the mass number/charge of univalent [ of C60 and C70 / each ] and a divalent cation is seen. From these, it was checked that fullerene C60 and C70 had been compounded.

[0051] In addition, for the comparison, piping 39 and a bag filter 40 were removed among the equipment of Fig. 1, it reconstructed so that it might be made to exhaust with the direct vacuum pump 19 from a collection tank 37, and it operated on the same conditions using the equipment which installed from the plasma generating system 7 (plasma gun) to the collection tank 37 further so that it might fall sideways (condition rotated 90 degrees).

[0052] Consequently, about 30g of soot-like products was collected from the inside of a collection tank 37 and the plasma producer 35, and they became less than the result of an example 1. Moreover, about 13g adhered to a part for the cooling wall in the plasma producer 35 among products, and it was presumed that cooling effectiveness was falling.

[0053] [Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the fullerene of this invention the above passage, moreover, it is superfluous O<sub>2</sub>, carrying out continuation supply of the raw material. \*\* it does not supply, it is completely O<sub>2</sub>. Fullerene can be compounded without supplying. Therefore, it is possible for it to be stabilized, to be able to manufacture fullerene, to continue moreover at a long period of time, and to carry out continuation manufacture.

[0054] Furthermore, since a product is efficiently transported to the stripping section prepared caudad and it can collect, the yield of fullerene improves and it becomes easy to carry out continuous running.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of longitudinal section of a fullerene manufacturing installation used for the example approach of this invention.

[Drawing 2] It is as a result of [ of the generation fullerene in the example of this invention ] analysis (ultraviolet-visible absorption spectrum of a toluene solution).

[Drawing 3] It is as a result of [ of the generation fullerene in the example of this invention / another ] analysis (electron impact ionization mass spectrum).

[Description of Notations]

7 Plasma Generating System

19 Vacuum Pump

35 Plasma Producer

37 Product Collection Tank

40 Bag Filter

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56414

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号    | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|-----------|----|--------|
| C 0 1 B 31/02            | 1 0 1 Z |           |    |        |
|                          | Z A A   |           |    |        |
| B 0 1 J 19/08            |         | K 9151-4G |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-206577

(22)出願日 平成4年(1992)8月3日

(71)出願人 000005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72)発明者 村田 勝英

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(72)発明者 入江 隆博

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(72)発明者 松本 正文

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
株式会社千葉事業所内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フラーレン類の製造方法

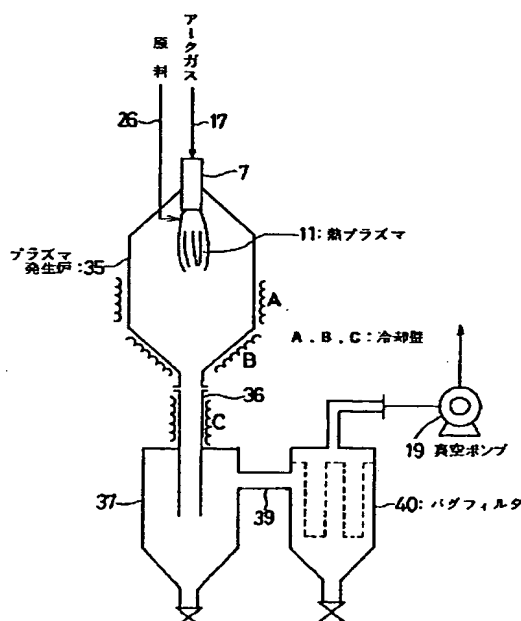
(57)【要約】

【目的】 フラーレン類の製造効率を向上する。

【構成】 プラズマ発生系7から下向きに発生した熱プラズマ11に原料が連続的に定量供給され、熱プラズマ11中において反応してフラーレン類を含むスス状生成物が生成する。この生成物は、接続配管36から生成物回収槽37に導入され、その大部分が該生成物回収槽37内に堆積する。堆積しなかった生成物は、バグフィルタ40において完全に回収される。

【効果】 プラズマ発生炉35が上下方向に設けられており、熱プラズマ11も下向きに噴射されているため、生成したフラーレン類を含むスス状生成物が効率良くプラズマ発生炉35内を落下し、生成物回収槽37に導入される。このため、プラズマ発生炉35内の生成物の堆積が少なく、長時間にわたって連続運転することができる。また、フラーレン類を含むスス状生成物は、生成物回収槽37及びバグフィルタ40によりほぼ完全に回収されるため、フラーレン類の回収率も極めて高い。

第1図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱プラズマを発生させ、この中に含炭素化合物原料を供給してこれを加熱・分解反応させ、この反応ガスを冷却して固形分を回収し、この回収物よりフラーレン類を分離するフラーレン類の製造方法であって、熱プラズマの発生部、反応部及び回収部を上方から下方に向けて配置したことを特徴とするフラーレン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフラーレン類を効率良く製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フラーレン類は $C_{60}$ 、 $C_{70}$ などの高炭素数の球状の炭素同素体である。 $C_{60}$ は切頭正20面体のサッカーボール様の分子構造を有したものである。

【0003】 従来のフラーレン類の製造方法には、黒鉛を蒸発（例えばレーザー照射による気化、高電流密度の抵抗加熱による気化、黒鉛電極間アーク放電発生等による気化）させ、生成した炭素ガスを冷却する方法が知られている。

【0004】 フラーレン類の製造方法の別の従来法としてベンゼン/ $O_2$ / $Ar$ 予混合ガスを低圧下で燃焼させ、生成したガスを冷却する方法がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前者のフラーレン類の製造方法には、導電性の固体黒鉛（気化分解熱が大きく、気化温度が高い。）を用いなければならず、蒸発速度が低くエネルギー効率が低い（1%未満）という問題がある。また、連続的な原料供給は困難であるという問題もある。

【0006】 後者のフラーレン類の製造方法においては、温度条件の制御幅が定常燃焼温度範囲に限られ、燃焼到達温度が1800K程度のため、原料の完全な熱分解は困難である。また、必要以上に $O_2$ を供給すると、燃焼により損失する原料量が増え、さらに生成したフラーレン類を酸化分解する恐れもあり、加熱（定常燃焼）に必要な $O_2$ 量とのバランス・最適化が困難であるという問題がある。

【0007】 従って、これらの方法はフラーレン類の大量な製造法として不向きである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のフラーレン類の製造方法は、熱プラズマを発生させ、この中に含炭素化合物原料を供給してこれを加熱・分解反応させ、この反応ガスを冷却して固形分を回収し、この回収物よりフラーレン類を分離するフラーレン類の製造方法であって、熱プラズマの発生部、反応部及び回収部を上方から下方に向けて配置したことを特徴とするものである。

【0009】 以下、本発明についてさらに詳細に説明す

る。

【0010】 本発明において、熱プラズマを発生させる方法としては、特定種のプラズマガスを加熱電離する方法が好ましい。具体的には直流アーク放電プラズマジェット式プラズマガン機構や、100kHz～10GHz程度の高周波誘導熱プラズマ発生機構が例示される。

【0011】 なお、直流アーク放電プラズマジェット発生機構と高周波誘導熱プラズマ発生機構を併用して熱プラズマを発生させるようにしても良い。この場合、広い容積にわたって原料供給速度の変化に対して安定な熱プラズマを発生でき、フラーレン類を高速度で大量に合成できる。

【0012】 このプラズマガスとしては、 $He$ 、 $Ar$ 、または $He/H_2$ 、 $Ar/H_2$ 、 $He/O_2$ 、 $Ar/O_2$ 、 $He/Ar/H_2$ 、 $He/Ar/O_2$ 、 $He/Ar/H_2/O_2$ 、もしくは $He/Ar/H_2$ 、 $O$ が好ましい。このガスを適切な手段を用いて加熱電離させ、熱プラズマを発生させる。熱プラズマの最高到達温度は2000K以上、好ましくは3500～15000Kがよい。

【0013】 この熱プラズマ中に供給される含炭素化合物原料としては、炭素を原子数比で全体の65%以下含有する化合物であることが好ましい。これらは一般に、含炭素化合物原料の内でも完全な熱分解が比較的容易で、安価な原料であるため、高い効率でフラーレン類を安価に合成できる。

【0014】 具体的には、該原料としては、有機物の場合は次のような化合物が好ましい。

【0015】 ベンゼン、ビリジン、シクロペンタジェン、ピロール、フラン、チオフェン等の単環の芳香族化合物および複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、ナフタレン、キノリン、インデン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、アントラセン、アクリジン、フェナントレン、フェナントリジン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、アセナフチレン、ピレン、フルオランテン等の縮合多環芳香族化合物および縮合多環複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、ビフェニル、2,2'-(または4,4'-)ビビリジン、o-(またはm-もしくはp-)テルフェニル等の多環系環集合芳香族化合物および多環系環集合複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、o-(またはp-)ベンゾキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-アントラキノン、9-フルオレノン等の芳香族ケトンおよびキノン、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、エチレン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、アセチレン、1-ブチン、1,3-ブタジイン等の不飽和脂肪族炭化水素、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、メタン、エタン、プロパン、n-

(またはイソ)ブタン、 $n$ - (またはイソもしくはネオ)ペンタン、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、 $n$ -ヘブタン、 $n$ -オクタン等の飽和脂肪族炭化水素、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体。

【0016】また、無機物では、 $CS_2$ 、 $CO$ 等が該原料として好ましい。特に $CS_2$ の場合、有機物の場合に必須な脱水素反応を経ることなく極めて容易に熱分解され、フラーレン類が合成できる。 $H_2$ が含まれないプラズマガスによるフラーレン類の合成では、無機物原料の場合、有機物の副生成がないので、生成物からのフラーレン類の分離精製が容易である。

【0017】以上の含炭素化合物原料は、単独で、または2種以上を組合せて用いる。

【0018】熱プラズマ中に供給された原料は、一度2000K以上、好ましくは2500K以上まで加熱された後、放熱される。この時、1300K以上の温度域に1~500ms、好ましくは2500~1300Kの温度域に10~100ms滞在させるようにする。

【0019】なお、プラズマ反応部の内圧は10~300 Torr に保つのが好ましい。この熱プラズマ中で分解によって生じた炭素がクラスタ化し、フラーレン類が生成する。このフラーレン類を含む生成物は、冷却され、固形分として回収される。

【0020】反応生成物を含むガスの冷却方法としては、プラズマガス/反応生成物の自然放冷もしくは断熱膨張によるもの；低温の $He$ 、 $N_2$  および $Ar$ などのいずれかもしくは混合された不活性ガス（液化ガスを含む）をプラズマガス/反応生成物に加えることによるもの；熱交換冷却たとえば水冷壁へのプラズマガス/反応生成物の接触によるものなどがある。この際、生成したフラーレン類の変性や未凝固による流出を防ぐため、できるだけ迅速に400℃以下、好ましくは100℃程度以下まで冷却部で冷却する。冷却に必要な排熱量は、プラズマガスおよび原料供給速度とプラズマ発生のための供給エネルギーの大きさに依存する。

【0021】こうして冷却・固化された生成物は回収手段（例えば回収壁および/またはバグフィルタなど）により回収される。放冷や熱交換によって冷却する場合は、冷却手段と回収手段とを兼ねることもできる。

【0022】ところで、生成物を冷却・固化させ、これを回収するに際し、減圧気流下でスス状生成物を生じさせるようにすると、生成物が回収しきれずに排気系（真空ポンプ等）に流出する量が多く、生成物の回収効率は必ずしも高くなりにくい。さらに、真空ポンプ等に生成物が堆積するため、冷却効率が低下し、そのために連続的な生成物の回収が困難となる。

【0023】これを回避するために、本発明においては、プラズマ発生系、反応部及び冷却系を縦に下方に向かって順次設置し、さらにその下方に設けた回収部に生成

物を移送して回収する。

【0024】かかる本発明方法においては、生じたスス状生成物は、重力による自由落下と冷却されたプラズマガスのガス流による強制対流の両方の効果によって、冷却系から効率良く排出され、滞留することなく下方の回収部まで移送されて回収される。

【0025】この回収部としては、容器状（回収槽やサイクロン）及びバグフィルタ等の形式のものが使用される。また、これらのどれか一つを冷却系の下方に設置して、一度生成物の大部分を回収し、さらにその下流に上述のどれかの回収装置をもう一つ以上設置することによって、一段目で回収しきれなかった生成物を回収するようにしても良い。

【0026】また、以上の冷却及び回収工程において、冷却系から排出されきれずに冷却系の表面に蓄積された生成物を、随時脱離させながら運転すると、さらに効率良く生成物が回収される。

【0027】この脱離方法としては、冷却系表面から生成物をかき落とすスパーのような形状のものをを用いることができる。また、不活性ガス（ $Ar$ 、 $He$ 、 $N_2$  等）をノズルから噴出させて、強制的に生成物を脱離させても良い。その際、生成物が下方に設置された回収部に移送されるよう、不活性ガスを上方から下方に向かって冷却系表面に当てるように噴出させると良い。

【0028】この不活性ガスとしては、冷却後のプラズマガスを用いても良い。また、回収系を加振して生成物を脱離させても良い。

【0029】生成物が回収系で完全に回収されるようにするためには、回収系におけるガスの流速が好ましくは1m/s以下になるように回収系の形状を定める。なお、プラズマ反応の過程で、多くの場合副生成物として有機物やススなどが生じ、この場合はフラーレン類とこれらの混合物が回収される。回収された生成物の分離法には、生成物の再加熱・揮発ガスの再冷却による逆昇華、フラーレン類が可溶性溶媒による抽出などがある。これらは適宜組合せて用いても良い。

【0030】なお、特に抽出の場合のように、高温でフラーレン類を変質させる恐れがある溶媒等を使用して分離する場合は、原料供給系からプラズマ発生系、プラズマ反応部、冷却系、回収系に至る経路と、この分離系とを完全に隔離して操作することが好ましい。この時、あらかじめ機械的に脱離させ、脱離した生成物を気密・隔離された抽出器まで移送してから行なうとよい。逆昇華の場合も、まず機械的に脱離させ、気密・隔離された逆昇華器まで移送させた後行なうのが好ましい。

【0031】逆昇華によってフラーレン類を分離する場合は、 $He$ 、 $N_2$  および $Ar$ などのいずれかもしくは混合された不活性ガスの雰囲気下において適切な温度まで加熱した後、揮発ガスを冷却して回収する。この加熱温度は、例えば10<sup>-6</sup>Torrでは400℃程度以上、常

圧では500℃程度以上、また冷却温度は100℃以下が好ましい。

【0032】また、抽出によってフラーレン類を分離する場合は、溶媒として生成フラーレン類を化学変化させずによく溶解する揮発性の溶媒、例えば炭素数10以下の液状の飽和もしくは不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、CS<sub>2</sub>、ピリジンなどを用いるのが好ましい。

【0033】抽出器としては、バッチ式抽出器、例えばソックスレー抽出器などを用いることができる。この時、加熱や超音波照射等で抽出を速めることもできる。これらの方法では、フラーレン類は副生成物のススなどから分離されて回収される。

【0034】この後、必要があればフラーレン類を液体クロマトグラフィーまたは超臨界流体クロマトグラフィー等によって単離し、精製する。

【0035】以上のフラーレン類の合成方法において、原料供給系からプラズマ発生系、プラズマ反応部、冷却系、回収系に至る経路内は、全て外気から遮断されている。外気と遮断するには、第1、4図のように、真空ポンプ19によって排気されたチャンバ20内に、該経路の部材全体または主要部分を設置すればよい。なお、該経路内だけを配管系として構成し、外気から遮断しても良い。

【0036】

【作用】本発明のフラーレン類の製造方法によると、気体、液体もしくは粉体の含炭素化合物原料を連続供給できる。また、これらの原料は黒鉛に比べて分解温度が低く分解速度が大きいので、熱プラズマ中の滞在時間内で十分に加熱・分解でき、エネルギー効率よく迅速にフラーレン類を合成できる。さらに原料の加熱・分解を燃焼によって行なう方法と異なり、過剰なO<sub>2</sub>を供給せずに、あるいは全くO<sub>2</sub>を供給せずにフラーレン類を合成できる。このため、フラーレン類の大量製造法として、極めて有効である。

【0037】本発明方法では、反応系、冷却系、回収系をこの順に上から下に向かって配置しているため、生成物がスムーズに回収系まで流れ、フラーレン類の収率が向上すると共に、連続運転が容易になる。

【0038】

【実施例】

実施例1

第1図はフラーレン類の製造装置の実施例を示す縦断面図である。この装置は縦型のフラーレン類の製造装置であって、筒軸方向を上下方向とした筒状のプラズマ発生炉35の上端部分にプラズマ発生系7が下向きに設けられている。この実施例では、直流アーク放電プラズマジェットを発生させるプラズマガンをプラズマ発生系の例として示してある。

【0039】このプラズマ発生炉35の下部には接続配管36が接続されており、この接続配管36は生成物回

収槽37内に挿入されている。生成物回収槽37の下端にバルブ38が設けられている。生成物回収槽37の側面に配管39を介してバグフィルタ40が接続されており、このバグフィルタ40は真空ポンプ19によりその内部を減圧されている。なお、前記プラズマ発生炉35及び接続配管36は冷却壁（符号A、B、C）構造となっている。

【0040】このように構成された第1図の装置において、プラズマ発生系7から下向きに発生した熱プラズマ11に原料が連続的に定量供給され、熱プラズマ11中において反応してフラーレン類を含むスス状生成物が生成する。この生成物は、接続配管36から生成物回収槽37に導入され、その大部分が該生成物回収槽37内に堆積する。堆積しなかった生成物は、バグフィルタ40において完全に回収される。

【0041】この第1図に示す装置を用いたフラーレン類の製造方法によると、プラズマ発生炉35が上下方向に設けられており、熱プラズマ11も下向きに噴射されているため、生成したフラーレン類を含むスス状生成物が効率良くプラズマ発生炉35内を落下し、生成物回収槽37に導入される。このため、プラズマ発生炉35内の生成物の堆積が少なく、長時間にわたって連続運転することができる。また、フラーレン類を含むスス状生成物は、生成物回収槽37及びバグフィルタ40によりほぼ完全に回収されるため、フラーレン類の回収率も極めて高い。

【0042】なお、第1図では回収槽37とバグフィルタ40の両方を用いているが、いずれか一方であっても良い。また、第1図の実施例ではプラズマ発生炉35を鉛直方向に設けているが、斜め下向きとしても良い。

【0043】また、プラズマ発生炉35内及び接続配管36内において、付着する生成物（フラーレン類が混入している場合もある。）を耐熱材料製のスリーブによって随時掻き取ると、さらにフラーレン類の生成効率が向上する。また、バグフィルタ40において、加振によって付着する生成物を随時脱離させると、より長時間の運転が可能になる。

【0044】第1図の装置において、原料として液体ベンゼンを3ミリリットル/minの速度でHeを随伴ガス（流量2リットル/min）として原料供給系から供給した。このベンゼンは、ヒータ式予熱器で80℃に予熱され、気化されて、そのまま保温された状態でプラズマ発生系7の約2cm下流へ送られる。

【0045】プラズマガスとしては、Arを20リットル/min、Heを20リットル/minの割合で供給した（以上、流量は全て常温常圧時換算）。

【0046】その他の主な条件は次の通りである。

【0047】プラズマ発生系電力 25~40kW  
（プラズマ発生系の水冷損失込）

反応部内圧

55 Torr

反応部温度 1200~1500K  
 バグフィルタ40の出口ガス温度 初期には50℃。その後、80℃まで徐々に上昇。  
 プラズマジェット内原料滞在時間 約1ms  
 その結果、30minの原料供給でスス状物質(含C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>)約50gが回収槽内面に付着すると共に、バグフィルタ40で回収された。この回収槽内面の付着生成物をかき出し、バグフィルタ40の回収物と併せてトルエン抽出したところ、その内のジエチルエーテル不溶成分(フラーレンC<sub>60</sub>+C<sub>70</sub>)は最多時の試行で約0.4gであった。

【0048】また、プラズマ発生炉35内には約1gのスス状生成物のみが付着し、冷却効率は殆ど低下しないことが認められた。

【0049】第2図に該不溶成分のトルエン溶媒中における紫外-可視吸収スペクトルを示す。該不溶成分のスペクトルは、314nm、334nm、363nm、381nm、407nmにピークもしくはショルダを、また460~480nm付近になだらかなピークを持ち、参照データの標準試料のC<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>のスペクトルの和に

なっていることがわかる。  
 【0050】また、第3図に該不溶成分の電子衝撃イオン化マススペクトルを示す。C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>のそれぞれの1価および2価陽イオンの質量数/電荷に相当する720、360(C<sub>60</sub><sup>2+</sup>)および840、420(C<sub>70</sub><sup>2+</sup>)のピークが見られる。これらより、フラーレンC<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>が合成されたことが確認された。

【0051】なお、比較のため、第1図の装置のうち配管39とバグフィルタ40を外し、回収槽37から直接真空ポンプ19で排気させるように組み直し、さらにプラズマ発生系7(プラズマガン)から回収槽37までを横倒し(90°回転させた状態)になるように設置した\*

\*装置を用いて、同一条件で運転を行なった。

【0052】その結果、スス状生成物は回収槽37及びプラズマ発生炉35内から約30g回収され、実施例1の結果より少なくなった。また、生成物のうち、プラズマ発生炉35内の冷却壁部分に約13gが付着し、冷却効率が低下しつつあると推定された。

【0053】

【発明の効果】以上の通り、本発明のフラーレン類の製造方法によると、原料を連続供給しながら、しかも過剰なO<sub>2</sub>を供給せずに、あるいは全くO<sub>2</sub>を供給せずにフラーレン類を合成できる。従って、フラーレン類を安定して製造でき、しかも長期間に亘って連続製造することが可能である。

【0054】さらに、下方に設けられた回収部に効率良く生成物が移送され回収できるため、フラーレン類の収率が向上し、連続運転がし易くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例方法に用いられるフラーレン類製造装置の縦断面図である。

【図2】本発明の実施例における生成フラーレン類の分析結果(トルエン溶液の紫外-可視吸収スペクトル)である。

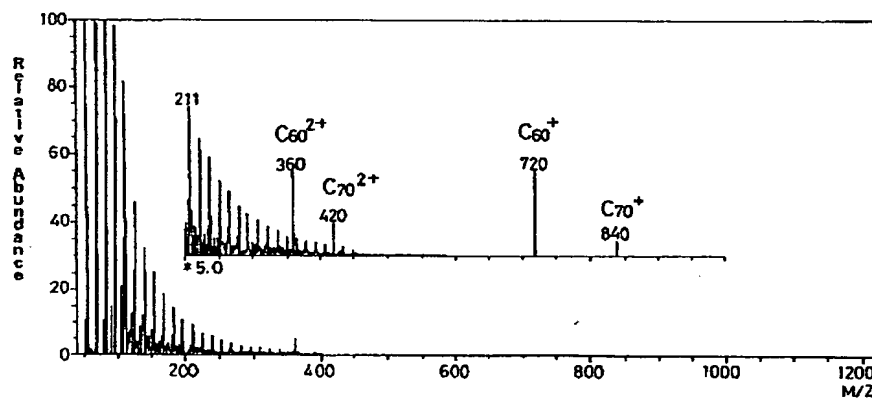
【図3】本発明の実施例における生成フラーレン類の別の分析結果(電子衝撃イオン化マススペクトル)である。

【符号の説明】

- 7 プラズマ発生系
- 19 真空ポンプ
- 35 プラズマ発生炉
- 37 生成物回収槽
- 40 バグフィルタ

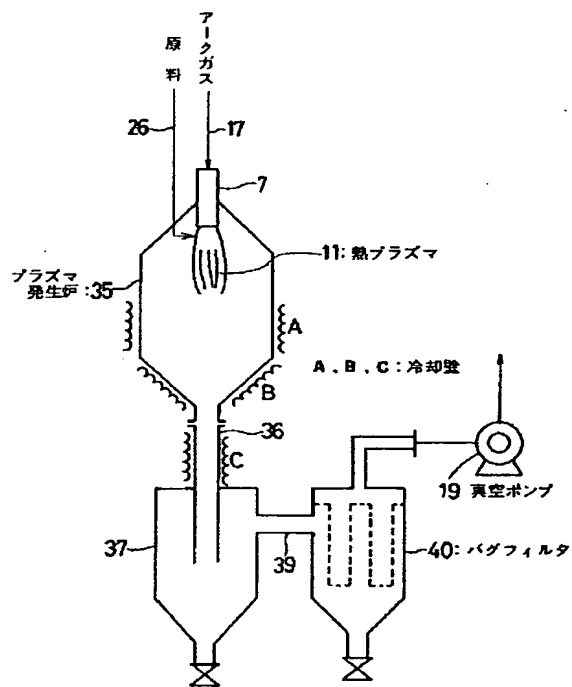
【図3】

第3図



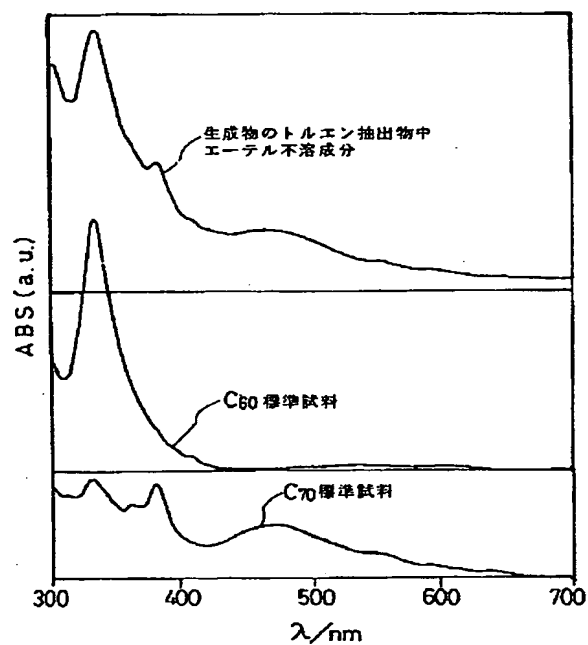
【図1】

第 1 図



【図2】

第 2 図



フロントページの続き

(72)発明者 八田 直樹  
 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船  
 株式会社千葉事業所内